

JP60112752A

Publication Title:

DIALKYL SULFOSUCCINATE COMPOSITION AND MANUFACTURE

Abstract:

Abstract not available for JP 60112752

(A) Abstract of corresponding document: GB 2149785

(A) Translate this text Dialkyl sulphosuccinate containing less than 0.3% maleate/fumarate may readily be prepared at high concentrations (77-90% by weight) by the sulphitation of the corresponding dialkyl maleates/fumarates in a mixture of C1-C4 alcohol and water, without the need for other solvents or special catalysts, because at this very high concentration level there exist coinciding regions of low viscosity at both reaction and storage temperatures. The sulphiting agent is used in solid form, and inorganic solids are removed by filtration or other physical separation methods at the end of the reaction.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-112752

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月19日

C 07 C 143/12
C 11 D 1/286667-4H
6660-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ジアルキルスルホスチネート組成物およびその製造方法

⑮ 特 願 昭59-230065

⑯ 出 願 昭59(1984)10月31日

優先権主張 ⑰ 1983年11月1日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8329074

⑳ 発 明 者 クリフオード ケイス イギリス国チエシヤ、サウス ウィアラル、ネストン、
ベイカー リバプール ロード (番地なし) イエウ トリー ハ
ウス㉑ 発 明 者 ビエター マリ バン オランダ国スクーンホーベン、ラフオンタイネパツド 7
ディユク㉒ 出 願 人 ユニリーバー ナーム オランダ国ロッテルダム、バージミスターズ ヤコブア
ローゼ ベンノートシ レン 1
ヤープ㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキルスルホスチネート組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (i) 固体形態の水溶性サルファイトイオン生成剤と、 $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルマレエートおよび(または)フマレエートとを、少なくとも1:1のモル比で反応させ、その際 $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルマレエートおよび(または)フマレートの濃度を、生成物の濃度が77~90重量%になるように選び、その反応を実質的に他の溶剤を含まない $C_3 \sim C_4$ アルコールと水との混合物中で行い、該反応混合物を液相と無機物質を含む固相とで構成し、そして

(ii) 前記の液相と固相とを分離させ、それによつて $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルスルホスチネートに基づいて0.3重量%未満のジアルキルマレエートおよびフマレートを含む $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルスルホスチネート77~90重量%、 $C_3 \sim C_4$ ア

ルコール1.5~15重量%および水5~20重量%から成る液相であり、40℃の温度に低下しても易動性を維持する液体である該液相を生成させることを特徴とする洗剤組成物の原料としての使用に好適なジアルキルスルホスチネート組成物の製造方法。

(2) (a) 77~90重量%の、1種またはそれ以上のスルホコハク酸の $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルエステルの水溶性塩、

(b) 1.5~15重量%の $C_3 \sim C_4$ 脂肪族アルコール、および

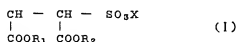
(c) 5~20重量%の水

から本質的に成る組成物であり、該組成物が前記のジアルキルスルホスチネート(a)に基づいて0.3重量%未満の $C_4 \sim C_{16}$ ジアルキルマレエートおよびフマレートを含有し、40℃および10⁻²において10ポアズ未満の粘度を有することを特徴とする、洗剤組成物の原料としての使用に好適なジアルキルスルホスチネート組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高粘度のスルホスクシネートのジアルキルエステル塩の製造に関する。これらの物質は、洗浄活性薬剤として特に有用である。

ジアルキルスルホスクシネートは、一般式 I



(式中、 R_1 および R_2 は、直鎖または分枝鎖アルキル基であり、同じでも異つてもよく、X は一個カチオンまたは $\frac{1}{2}$ もしくは $\frac{1}{4}$ 個カチオンである) で示される物質である。洗剤活性のためには同じでも異つてもよい前記の R_1 および R_2 は、一般に 4~12 個の炭素原子を有し、X は、アルカリ金属、アンモニウム、置換アンモニウムまたはマグネシウムのような可溶化カチオンである。

ジアルキルスルホスクシネートの合成は、米国特許第 2 028 091 号、同第 2 879 214 号 (アメリカンシアナミド)、欧州特許第 87 711 A (ヘンケル)、東ドイツ国特許第 75 075 号 (ワイドナー)、英国特許第

1 576 019 号 (BASF)、同第 1 215 561 号 (メルベンゾンス)、同第 1 050 578 号 (ランクロ) および同第 1 527 020 号 (ヘミシエファブリクフェルゼー) のような文献中に十分に証明されている。これらの物質の好ましい製法は、相当するジアルキルマレエートおよび (または) フマレートにバイサルファイトの添加である。その反応は、各種の溶剤も存在してもよいが、一般に水性媒質中で 85℃ より高い温度で行なわれる。サルファイト化剤は、一般にアルカリ金属またはアンモニウムサルファイト、バイサルファイトまたはメタバイサルファイトのような水溶性サルファイトイオンを生成する薬剤である。

マレエートまたはフマレートをできるだけ高率でスルホスクシネートに転化させるためには、バイサルファイトまたは相当する薬剤を通常モル過剰で使用する。従つて、生成物はある量の残留未反応バイサルファイトを含有するのである。バイサルファイトの還元作用が不都合な場合には、そ

の生成物を過酸化水素のような酸化剤で処理してすべての未反応サルファイトをサルフェートにすることもできる。この方法では追加の工程を必要とし、生成物中の無機不純物の減少は全くなく、単にその化学的組成を変化させるだけである。生成物中の残留バイサルファイトまたはサルファイトの量は、もちろん、これらの薬剤の過剰を少なくするか無くすれば減少させることはできるが、合理的な反応時間内におけるマレエートまたはフマレートのスルホスクシネートへの完全な転化率が減少し、その結果生成物が高水準の出発物質を含有する犠牲を払うか、長い反応時間の犠牲を払うかのいずれかになる。反応時間が長いと不経済および不都合のみならず、出発物質と生成物との両者の加水分解が増加して相当するアルコール濃度が高くなる。いずれの場合でもある種類の不純物の量が減少すれば他種類の不純物量が高くなる結果となる。

ジアルキルスルホスクシネート製造の際の他の領域の障害は、高い生成物濃度における操作に関

する問題であり、反応および貯蔵の両温度における取扱いに高い高粘度は加工および取扱いの問題を引き起こす。東ドイツ国特許第 75 075 号 (ワイドナー)、英国特許第 1 215 561 号 (メルベンゾンス) および同第 1 527 020 号 (ヘミシエファブリクフェルゼー) は、いずれも 70℃ より高い温度の生成物に関して開示されていない。

英国特許明細書第 1 576 019 号 (BASF) には、溶剤を使用しない完全に水性媒質中でのスルホスクシネートの製造方法が開示されている。実施例 1 には、約 80 重量 % の高粘度におけるジ (2-エチルヘキシル) スルホスクシネートの製造が記載されている。この反応の生成物は、固体のゲルであり、その後比較的大量のイソプロパノールに溶解させて、約 68 % の活性物質を含有し、周囲温度で流体の生成物にする。反応体 (ジアルキルマレエートおよび水性亜硫酸水素ナトリウム溶液) は、前記のように合理的な時間内に反応を完結させるためには通常はバイサルファイトの

モル過剰が望ましいのであるが、前記の場合は、化学量論量で使用されており、この BASF 特許の実施例では恐らく固体化した生成物からの除去が困難なため過剰使用を避けたものであろう。

米国特許明細書第 2 0 1 8 0 9 1 号（アメリカンシアナミド）には、例えば実施例 2 に、溶剤なしの水中において生成物濃度約 7.5 重量の同様な製法が記載されている。この場合には過剰の亜硫酸水素ナトリウム（5 モル当り）が使用されているが、生成物からの無機不純物の除去にベンゼンによる特別な溶剤抽出工程がその後に必要である。

この反応を水と、通常はエタノールである低級アルコールとの混合物中で行うことが提案されている。この方法は、任意の一定温度における反応混合物の粘度を低下させる傾向があるが、（周知圧力においては）反応温度が低下するためと溶液中のサルファイト化合物の濃度が低下するため（サルファイトおよびバイサルファイトはエタノール中には実質的に不溶である）の両者の理由によつて反応も遅くなる。生成物濃度が約 6.0 重量

多に上昇したとき、エタノールの存在は反応温度における粘度の急勾配の上昇を防止しない。このことは反応時間を長くし、生成物の有酸素の加水分解を生じる。

米国特許明細書第 2 8 7 9 2 1 4 号（アメリカンシアナミド）には、水性 - アルコール性媒質中におけるサルファイト化によるジアルキルスホスチシネートの製造を促進し、加速するために紫外線の使用が開示されている。その実施例は明らかに生成物濃度 7.5 重量多で行なわれているが、紫外線の使用にも拘らず 4 ～ 5 時間の比較的長い反応時間を要し、紫外線の不存在下では 7.55 時間もの長い反応時間であった、このことは反応混合物の粘度が比較的高かつたことを意味する。バイサルファイトの化学量論過剰の使用にも拘らずこれらの生成物中の未反応マレーエト含量は、全反応混合物の 0.45 ～ 0.7 重量多であり、これは生成物自体の 0.6 ～ 0.9 3 重に相当し、無機不純物は全反応混合物の約 1 重量多であり、これは生成物の 1.5 3 重に相当する。

欧州特許明細書第 8 7 7 1 1 A 号（ヘンケル）も、反応が遊離亜硫酸によつて促進される水性 - アルコール性媒質中におけるスルホスチシネートの製造に關する。実施例 2 および 4 ～ 7 の方法は、約 7.5 重量多の生成物濃度で行い、無機不純物含量の低い生成物が得られると称されているが、各例において過剰のマレーエトが使用されており、従つて生成物中の未反応マレーエト含量は比較高いように思われる。遊離亜硫酸が存在するときの反応時間は 2.5 ～ 6 時間であり、この硫酸が存在しない場合の反応時間は恐らくかなり長いものと思われる。

英国特許明細書第 1 0 5 0 5 7 8 号（ランクロ）によれば、ホワイトスピリット、クロシンまたは軽質鉱油のような非極性の水に不混和性の溶剤が反応媒質中に含まれている。この方法では 4.0 ～ 7.5 重量多のジアルキルスホスチシネートの均質組成物が製造できると称されているが実施例に明確に開示されている最高濃度は 6.2 重

量である。英国特許明細書第 1 2 1 5 5 6 1 号（メレーベンジンス）には、前のパツチからの少量のジアルキルスホスチシネートの存在下の水性 - アルコール性溶液中におけるジアルキルスホスチシネートの製造が記載されている。水とアルコールとの相対比率が論議されており、あまり高比率のアルコールの使用は、反応の間を通じて固体のバイサルファイト（原文のまま）またはメタバイサルファイトが反応媒質中に残留すると述べている。メレーベンジンス法は、均質な反応混合物を常に維持するような方法で行なわれるので、このことは不利である。最終反応混合物は必要ならば濃縮できる。

発明者等は、3 ～ 4 時間またはそれ以下の反応時間で、低級アルコールと水以外の溶剤を使用せずに反応および貯蔵温度において液体のジアルキルスホスチシネートを高濃度で製造する方法を見出した。発明者等の新規の方法によつて得られたジアルキルスホスチシネートは、溶液中の未反応のマレーエトまたはフレートの含量は低い。

無機不純物もまた極めて低い水準に減少でき、酸化工程を必要としない。

本発明の方法による生成物は、 40°C 、 1.0g^{-1} における粘度が10ポアズ未満、好ましくは5ポアズ未満であり、77～90重量%の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ ジアルキルスルホスタクシネート、1.5～15重量%の $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルコールおよび5～20重量%の水から本質的に成り、マレエート/フマレエート含量はジアルキルスルホスタクシネートに基づいて0.3重量%未満、好ましくは0.1重量%未満である。無機物質の全含量は、ジアルキルスルホスタクシネートに基づいて1重量%未満、さらに好ましくは0.5重量%未満であり、サルファイト含量はジアルキルスルホスタクシネートに基づいて好ましくは0.5重量%未満、さらに好ましくは0.3重量%未満である。ジアルキルスルホスタクシネートが組成物の77～85重量%を構成するのが好ましい。

本発明の方法は、ジアルキルスルホスタクシネートが77～90重量%の領域では、反応温度およ

び貯蔵温度の両者において予想外に低い粘度が成立するために水性-アルコール性媒質中で77～90重量%の極めて高濃度でジアルキルスルホスタクシネートを製造できるという発見に基づくものである。従つて、サルファイト酸化反応は急速かつ効率的に進行し、合理的に短い反応時間内に完了し、その生成物は冷却しても取扱いはおよび貯蔵が容易である。このような高濃度において、固体無機物質が反応全般に互つて存在し、その反応の終りに物理的方法によつて分離できる。アルコール：水の比が比較的高く、水がある値より高いと無機物質は非常に高比率で固体として存在するであろうから前記のような方法で分離でき、従つて、無機不純物含量の低い生成物が得られる。

極めて高濃度水準において作業性の良い予想外の低粘度領域が存在することの発見等々の発見によつて、無機不純物の除去のために物理的分離方法の使用が可能になり、そのため、短い反応時間内にマレエート/フマレエートを極めて高转化率でスルホスタクシネートに酸化させるのに十分な過剰

量のバイサルファイトを、生成物中の無機物質を高水準にすることもなく効果に使用することができる。反応温度における低粘度は、反応温度で反応混合物を効率よく撹拌できることを意味し、その結果反応を台理的な短時間に完結するよう進めることができ、一方貯蔵温度における低粘度は、得られた生成物を容易に取扱うことができる。

本発明の方法は：

(i) 固体形態の水溶性のサルファイトイオン生成剤と、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ ジアルキルマレエートおよび(または)フマレエートとを少なくとも1：1のモル比で反応させ、その際 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ ジアルキルマレエートおよび(または)フマレエートの濃度を、77～90重量%の生成物濃度になるように選び、該反応を実質的に他の溶剤を含まない $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルコールと水との混合物中で行い、該反応混合物が液相と無機物質を含む固相とから成り、そして

(ii) 前記の液相と固相とを分離し、それによつて、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ ジアルキルスルホスタクシネートに基づいて0.3重量%未満のジアルキルマレエートお

よびフマレエート含量の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ ジアルキルスルホスタクシネート77～90重量%、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルコール1.5～15重量%および水5～20重量%から成る組成物(前記の液相)であつて、 40°C の温度に低下しても液体を維持する該組成物を生成させることから成る方法である。

工程(i)のジアルキルマレエートまたはフマレエートの濃度は、生成物(ジアルキルスルホスタクシネート)濃度が77～85重量%になるように選ぶのが好ましい。本方法の作業は、生成物濃度が約80重量%のときが、反応混合物およびその後の冷却された生成物のレオロジーの点で最適のようである。

サルファイト化剤は、例えばアルカリ金属またはアンモニウムサルファイトまたはメタバイサルファイトでよい、水中でバイサルファイトイオンを生成する亜硫酸水素ナトリウムが便利であり、容易に入手できる。高濃度水準の場合には、サルファイト化剤を固体形態で反応混合物に添加する必要があるであろう、例えば亜硫酸水素ナトリウ

ムの飽和溶解は、わずから5重量部のバイサルファイトを含有するに過ぎない。反応の進行に伴い、固体のサルファイト化剤を溶解させるために連続的な混合が必要である。

前記のサルファイト化剤は、反応をできるだけ短時間に完了させるために摩ル比率より多く使用するのが好ましく、摩ル比率より少なく使用してはならない。大きいモル過剰は必要でなく、これは固体の無機物質を存在させるに過ぎない。2~10重、好ましくは3~8重のモル過剰で十分であることが見だされている、これより高い過剰は反応混合物の固体の量を増加させるに過ぎない。

前記のC₁~C₄脂肪族アルコールは、例えばイソプロパノール、イソブタノールまたはグリセリンでもよいが、エタノールが価格および便利さの点で一般に好ましい。エタノールは、一般に約91~97.5重量部のエタノールおよび0.5~4重量部のメタノールと残余の水とを含有する工業用のメタノール酸性アルコールの形態のものが使

用できる。

反応の終りにおける反応混合物中のC₁~C₄アルコール：水の比は、好ましくは少なくとも0.3:1、さらに好ましくは少なくとも0.5:1そして少なくとも0.7:1が望ましい。

所望によつてこの反応を最初からアルコールが比較的多い反応混合物中で行うことができる。あるいはまたこの反応は、比較的水の比率の多い混合物中で、最終的に所望するよりわずかに高い濃度で最初に行つてもよい。この方法ではバイサルファイトの溶解度を増加させ、従つて反応が速められる。アルコールは、その後に加えて反応混合物中の無機物質の溶解度を減少させ、その後のそれらの除去を容易にする。

反応混合物中に存在するアルコールと水との水準は、種々の因子によつて決まる。ジアルキルスルホクシネートに基づいて少なくとも5重量部は、前記の生成物の結晶化用の水として必要である；80重量部の生成物濃度ではこの量は全反応混合物に基づいて約4重量部の所要量となる。因

体のサルファイト化剤がメタバイサルファイトならば、水と反応してバイサルファイトイオンを形成するために、80重量部水準における全混合物に基づいて追加の1.5重量部の水が必要であろう。従つて、80重の生成物濃度においては、アルコールには最大14.5重量部の余地を残して少なくとも約5.5重量部の水が必要であろう。実際には十分な量のサルファイト化合物を溶解させて合理的な反応速度を得るためにこの最少量より余分の水が通常望ましい。

反応温度において低粘度領域に入るためには、ジアルキルスルホクシネートに基づいて少なくとも約2重量部のアルコールが必要であることが見だされている；80重の生成物濃度では、これはもちろん全反応混合物の約1.5重量部に相当する。しかし貯蔵温度において低粘度領域に入るためには、ジアルキルスルホクシネートに基づいて約6重量部、80重生成物濃度においては全反応混合物の約4.5重量部に相当するアルコールが望ましい。さらに、アルコール量が多ければ、本

発明の方法の重要な特徴である固体除去工程の効率はそれだけ高くなる。

好ましい範囲は、10~15重量部の水および2~10重量部のアルコールである。

この反応は、通常、大気圧またはわずかに高められた圧力における沸点において行なわれる。実験の温度範囲は、選定するアルコールおよび使用されるアルコールと水との比率によつて決まる。アルコールとしてエタノールを選んだ場合、この反応は一般に90~120℃の範囲内の温度で行なわれる。

本発明の方法の典型的な反応時間は2~4時間の範囲である。

本発明の方法は、本発明の発明者等が予想外に見出した低粘度領域内で行なわれる。濃度の正確な範囲は、存在するアルコールと水との比率によつて決まる。これより影響ははるかに少ないが濃度範囲は関係するジアルキルスルホクシネートの鎖長にも依存する。

エタノールおよび水中の種々のジアルキル

ホスタシネートの粘度の測定によつて、60多活性物質において20～80℃の温度での粘度は高剪断(110 s⁻¹)においてすべて10ボアズより低く、低剪断(10 s⁻¹)において5～10ボアズの範囲であることが判明している。75多の活性物質においては、30～40℃での粘度は高、低剪断両者において同様に10ボアズより高いが、80℃(低剪断)または50℃(高剪断)では約1ボアズに低下する：すなわちこの組成物は極めて非ニュートン性である。これに反して、80多活性物質においては、低および高剪断粘度の差は極めて小さい、すなわち40℃で2ボアズより低く、80℃で1ボアズより低い。この実質上のニュートン挙動が、反応および貯蔵温度における取扱いを著しく容易にしている。

低温度での比較的低粘度であることは、反応の終りに無機固体を物理的に分離する重要な工程を容易にしている：すなわちこの操作は約10ボアズより低い粘度であると非常に困難である。この内容分離工程は、仕込の適当な方法で行うことが

できるが濾過が好ましい。あるいはまた、所望のジアルキルスルホスチネートが含まれている上層液をデカントしてもよい。所望ならば、その固相を引続く処理中のパツチへ再循環させてもよい。

分離工程は、存在する無機の固体の水溶性が小さいほど効率がよい。一般にサルファイトはバイサルファイトより溶解性が低いから無機固体の除去の前に、その固体をバイサルファイト形態よりできるだけ多くサルファイト形態にしておくべきである。このためには反応の終期にpHを少なくとも約7にする必要がある。

残留する固体を確実にサルファイト形態にする方法は、サルファイト化剤としてサルファイトを使用することであるが、バイサルファイトの方がさらに有効なサルファイト化剤であり、反応はpH5～6において比較的速かに進行する。所望によつてサルファイト化剤を(メタ)バイサルファイトとサルファイトとの混合物から構成することもできる。しかし本発明の好ましい態様では、サルファイト化剤は全部(メタ)バイサルファイト

から成り、反応混合物に最終pHを6.0～8.5、好ましくは6.5～7.5の範囲内にするには十分な量であるが、存在する過剰の(メタ)バイサルファイト全部をサルファイトに酸化させるのに必要な量を超えない量の強いアルカリ性薬剤を添加する。添加する量は、好ましくは使用される過剰の(メタ)バイサルファイトの約半分を酸化させるのに十分な量である。

前記の強アルカリ性薬剤は、好ましくは水酸化ナトリウムであり、濃厚な水性溶液の形態で添加するのが便利であり、含まれる水の量は反応混合物に要する合計の水所費量を計算するときを考慮に入れる。英国ランコーン、ICI社によつて商用として供給される47多の水性苛性ソーダが好適である。

苛性ソーダの代りに水酸化カリウムまたはアンモニアガスも使用できる。

このアルカリ性薬剤は、反応速度に若干の減少が生じたとしても全反応期間を通じて存在することが好ましい。原理的にはアルカリ性薬剤の添加

は、固体除去工程の直前まで遅らせてもよいが、この方法は局部的に高pH域が生じることによつて生成物の加水分解の危険が大いなので好ましくない。

固体分離工程の効率向上のためにアルカリ性薬剤を使用するときは、生成物のサルファイト含量を0.5多より低くすることができ、生成物中の無機不純物の水準を0.3多サルファイトおよび0.7多サルファイトまで低下できる。

水酸化物イオンの添加による反応pHの調節は、両者とも前記した東ドイツ特許75 075号(ワイドナー)および英国特許第1 576 019号(BASF)に開示されているが、これらのどの文献にも無機固体の分離は開示されていない。

本発明の方法は、高活性液体洗剤用の非常に有効な活性成分である、C₆～C₈アルキル基を有するジアルキルスルホスチネートの製造用として特に関心がある。例えば英国特許明細書第2 108 520 A号および同第2 135 793 A号(ユニバー)に記載されているようにジアル

ルキルスルホスタシネートの混合物の製造用として使用できる。

無水マレイン酸と C_6 および C_8 および(または) C_7 脂肪族アルコールとの反応生成物から C_6/C_8 、 C_7/C_8 および $C_6/C_7/C_8$ スルホスタシネート混合物の製造に特に関心がある。これらの混合物は、本発明の方法によつて高濃度に製造でき、低マレエート/フマレートおよび塩無機物含量の得られた生成物は、広範囲の洗剤製品の配合用として良好に使用できる。

次の実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1

英国特許明細書第2 108 520号(ユニバー)の実施例1に記載のように無水マレイン酸と等モル量のn-ヘキサノールおよびn-オクタノールとから C_6/C_8 ジアルキルマレエート混合物を製造した。

次の反応体を、1.0ℓのガラス容器中に入れた、

324 g C_6/C_8 ジアルキルマレエート、

42 g エタノール(工業用メタノール変性アルコール

として45g)、

57 g 水、

62 g 80% C_6/C_8 ジアルキルスルホスタシネート組成物(前回のパッチからの)、(8%エタノールと12%の水を含有する)、

最初のエタノール：水の比は0.75：1であつた。

10%モル過剰となる114gの固体亜硫酸水素ナトリウム(純度95%)を次いで添加し、容器内容物を十分攪拌した。この混合物を還流するまで熟し、攪拌しながら96~100℃に維持した、反応混合物の粘度は10ポアズ未満であり、攪拌には困難はなかつた。この反応の終点は次のようにして決めた。最初にサルファイトイオンの消失の大体の徴候をマーコ quant (Merckquant)(商標)試験紙で試験し、次いで高性能液体クロマトグラフィーを使用して試料のジアルキルマレエート含量を正確に測定した。2.5時間後に、反応が完了したと判断し、攪拌を停止し、混合物を徐々に冷却し、不溶解の亜硫酸水素ナトリウム/亜硫酸

水素ナトリウムを沈降させた。容器内容物の底部層を除去し、所望生成物である残余を40℃に冷却した、この温度においてな易動性の液体であつた。生成物のジアルキルスルホスタシネート含量は82.60重量%であつた。

ジアルキルスルホスタシネートに基づくジアルキルマレエート含量は0.024%であり、最終のエタノール：水比は0.87：1であつた。

実施例 2

次の反応体を使用して実施例1の方法を繰返した：

324 g C_6/C_8 ジアルキルマレエート、

42 g エタノール(工業用メタノール変性アルコール43gとして)、

61 g 水、

58 g 85%ジアルキルスルホスタシネート組成物(前回のパッチの生成物)、(5%のエタノールと12%の水を含有する)、

114 g ナトリウム亜硫酸水素ナトリウム(純度95%)、

最初のエタノール：水比は0.78：1であつた。反応混合物の粘度は、この場合も10ポアズより低く、反応は2時間40分で完了した。40℃に冷却しても易動性液体の形態を維持している生成物は、ジアルキルマレエート含量0.024%の82.40重量%のジアルキルスルホスタシネートであつた。最終のエタノール：水比は、0.82：1であつた。

実施例 3

攪拌しているパッチ反応器に、

264 部の実施例1で使用した C_6/C_8 ジアルキルマレエート混合物、

15.2部のエタノール(16部の工業用メタノール変性アルコールとして)、

61 部の水、

91 部の固体メチ亜硫酸水素ナトリウム(純度95%)、

48 部の85%ジアルキルスルホスタシネート組成物(前回のパッチの生成物)、(5%エタノールと12%の水とを含有する)。

有する)、

を装填した。

最初のエタノール:水比は0.26:1であつた。

反応器を逆流まで熱し、88~94℃の温度、0~5 psigの圧力に4.25時間維持した。反応混合物の粘度は10ボアズ未満であり、攪拌機トルクは十分に低かつた。反応後、混合物を79℃に冷却し、さらに20部の工業用メタノール変性アルコール(19部のエタノール)を添加して残留する亜硫酸ナトリウム/亜硫酸水素ナトリウムの分離を容易にした。この時点におけるエタノール:水比は0.63:1であつた。さらに65℃に冷却し、攪拌を停止して、無機沈殿物を沈降させ、反応内容物の20部の底層層を除去した。

所望生成物である残余を冷却させ、40℃において易動性の液体のままであつた。この生成物はジアルキルマレエート含量が0.18部の80重量部のジアルキルスルホスタシネートを含有した。最終のエタノール:水比は0.63:1であつた。

実施例4

除去後、その液相を40℃に冷却した、同温度においても生成物はなお易動性の液体であつた。生成物は0.07部のジアルキルマレエートおよび0.4部未満の無機不純物を含有し、82.00部のジアルキルスルホスタシネートを含有した。

実施例5

40モル部のn-ヘキサンと60モル部のn-オクタノールの混合物から誘導されたジアルキルマレエートを使用して実施例4を繰返した。パツチ反応器に装填した物質は次の通りである:

54.0 部のジアルキルマレエート、

11.9 部の水、

7.2 部の工業用メタノール変性アルコール、

0.4 部の48%水性水酸化ナトリウム溶液、

17.0 部の亜硫酸水素ナトリウム(固体、純度約95%)、

10.5 部のジアルキルスルホスタシネート組成物(以前のパツチの生成物)、(8%エタノールと12%の水とを含有する)、であつた。

本実施例では、無機不純物の低い生成物を得るための強いアルカリ性薬剤(水酸化ナトリウム溶液)の使用を示す。

攪拌しているパツチ反応器に、

53.0 部の前実施例で使用したC₆/C₈ジアルキルマレエート混合物、

11.7 部の水、

7.0 部の工業用メタノール変性アルコール、

0.4 部の48%水性水酸化ナトリウム溶液、

16.8 部の亜硫酸水素ナトリウム(固体、純度約95%)、

10.5 部の79.6%ジアルキルスルホスタシネート組成物(以前のパツチの生成物)、(8%エタノールと11.4%の水を含有する)、

を装填した。

反応器を逆流まで熱し、周囲圧力で90~98℃の温度に維持した。反応混合物は10ボアズ未満の粘度を有し攪拌機トルクは十分に低かつた。反応は4時間で完了した。経過によつて無機固体を

この生成物は、0.01部の例外的に低いジアルキルマレエート含量と0.5部の無機物含量(0.2%サルファイト、0.3%サルファート)を含有し、80.00重量部のジアルキルスルホスタシネートを含有した。

実施例6

本実施例では、ハーク(Haake)粘度計で測定した各種のジアルキルスルホスタシネート/エタノール/水混合物の粘度を示す。80℃より高い温度ではハーク粘度計は使用できないため同温度より高い温度での測定は行なわなかつた。

使用したジアルキルスルホスタシネートは、

50モル部のn-ヘキサノールと50モル部のn-オクタノールとから誘導されたC₆/C₈混合物で実施例1~4に使用したものである。各組成物は記載された部のジアルキルスルホスタシネートと10部の工業用メタノール変性アルコールおよび水とで100部になつた。

非ニュートン挙動が予想されるため、組成物を貯蔵タンクへ送入またはこれから汲み出すときに

起る剪断速度に類似の低剪断速度 (10 s^{-1}) と反応混合物の攪拌において使用される剪断速度に類似の比較的高剪断速度 (100 または 110 s^{-1}) の両者で粘度を測定した。その結果を表に示す。

活性物質 (%)	各温度における粘度 (ポアズ)						
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	
60	10	40	45	45	40	50	25
	110	6	6	7	7	6	
75	10	130	40	2.5	1.5	1.5	<1
	110	>20	12	1	1	1	<1
80	10	ワキシ	1.7	1.2	0.65	0.6	0.5
	100	固体	1.3	1	0.6	0.5	0.3

75% の組成物の強い非ニュートン挙動および 40°C におけるその比較的高い粘度に注目されたい。これに反して 80% 組成物は実質的にニュートン特性を發揮し、すべての粘度は 10 ポアズより十分に低い。

比較例 A

号 (RASP) の実施例 1 を繰返した。

攪拌機を備えた容器中に 143.1g (0.45 モル) のジアルキルマレエートを導入し、43.7g の水中の 47.5g (0.45 モル) の亜硫酸水素ナトリウムを添加し、約 5g の 50% 水性水酸化ナトリウム溶液で pH を 5.5 に調整した。最初は非常に易動性であり 2 液体相と 1 固相とから成る混合物を 100°C に熱し、同温度で攪拌した。1 時間 40 分後、反応混合物は極めて粘稠になり、攪拌は事実上停止した。2 時間後、試料が残留マレエート含量 0.01% 未満を有する 77.4% のジアルキルスルホスチネートを含有することが分かり、さらに 2 時間後他の試料のジアルキルスルホスチネート含量は 78.9% であり、ジアルキルマレエート含量はなお 0.01% 未満であった。

冷却すると既に非常に粘稠な反応混合物は完全に固体になった。

全部水性反応および炭灰を使用する英国特許明細書第 1 576 019 号の方法は、高活性物質濃度で操作でき高稠度のジアルキルスルホスチ

ネーロ炭灰を使用しないで欧州特許明細書第 87 711A 号 (ヘンケル) の実施例 5 の繰返しを試みた。ジ (2-エチルヘキシル) マレエートの代りに前記の実施例 5 の等量の C₆/C₈ ジアルキルマレエートを使用した。

攪拌機と逆流コンデンサーを備えた 500 ml の容器中で 53.3g のメタ亜硫酸水素ナトリウム (0.28 モル)、63.3g の水、174.9g (0.55 モル) のジアルキルマレエートおよび 28.6g のエタノールの混合物を製造した。混合物を 85°C に熱し、はげしく攪拌しながら同温度に 3.5 時間維持した。この混合物は初めは 2 液相と 1 固相とを形成した、そして 3.5 時間後に何等の変化も観察されなかつた。これはジアルキルスルホスチネートへの転化が殆んど起らなかつた証拠である。

比較例 B

ジ (2-エチルヘキシル) マレエートの代りに前記の実施例 1 ~ 4 の C₆/C₈ ジアルキルマレエートを使用して英国特許明細書第 1 576 019

シネートを生成できるが、生成物は反応温度においてすら実質的に固体であり、これより低い温度では完全に固化する。

英国特許明細書第 1 576 019 号の実施例 1 によれば生成物は、その後イソプロパノールと混合されるが、これはもちろんさらに希釈された組成物が生成される (約 68% 活性物質)。前記のようにして得られた生成物は英国特許明細書第 1 576 019 号に指定されているように 90% 容量部のイソプロパノールで希釈されたが、等量部のイソプロパノールを添加し、40°C における高および低剪断の両者の粘度をハーク粘度計を使用して各段階で測定した。その結果は次の通りである：

活性物質 (%)	40°C における粘度 (ポアズ)	
	10 s ⁻¹	110 s ⁻¹
79.4	224	57
76.0	166	39
72.9	6	3
70.0	1.6	1
67.5	5.3	1.9

前表から、低剪断粘度が10ポアズより低くなる前に活性物質濃度は7.3%に低下してしまったことが分かる、7.6%と7.9.4%との数値が非常に高い。1ポアズ程度の粘度は活性物質濃度が7.0%に低下してはじめて得られている。従つて英特許明細書第1 576 019号に記載されている方法では、7.7%またはそれ以上のシアキルスルホスチネートを含有する低粘度液体組成物を得る経路は得られない。

代理人 祝 村 昭

第1頁の続き

⑬発 明 者	デビッド アーサー グリフィン	イギリス国マーセイサイド、ウイアラル、シングウオール、バーウイン アベニユー 12
⑬発 明 者	ヨハネス ヘルモンド	オランダ国ゴウダ、アルブレヒトスベルド 32
⑬発 明 者	ジョン アーサー ラ ンド	イギリス国マーセイサイド、ウイアラル、ベビントン、ハ イアー ベビントン ロード 16
⑬発 明 者	クリストファー ボー ル スタンリイ	イギリス国 ウェスト ヨークシャー、リーズ 17、アル ウツドリイ、ハイ アツシュ マウント 7
⑬発 明 者	ネイル ステイトン	イギリス国マーセイサイド、ウイアラル、グリースビー、 チャーンウェイ 6
⑬発 明 者	クリストファー ツー ムス	イギリス国チェスター、ミツクル トラフオード、ウエル ズ クロース 9